

(54) PRODUCTION OF COPOLYMER AND COATING MATERIAL

(11) 3-119012 (A) (43) 21.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-256709 (22) 29.9.1989
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) TAKASHI AMANO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08F259/08, C09D151/00

PURPOSE: To obtain the title resin having excellent pigment dispersibility, luster, weather resistance and water vapor resistance by reacting an organic silane group-containing ethylenic unsaturated monomer with another ethylenic unsaturated monomer in the presence of a specific fluorine-containing resin.

CONSTITUTION: In the presence of (A) 10-90wt.% solvent-soluble fluorine-containing resin containing 0.001-0.055mol based on 100g resin of reactive C-C double bond and comprising a fluoroolefin (preferably trifluoromonoethylenic) as a component, (B) 130 wt.% compound containing an ethylenic unsaturated group copolymerizable with the component A and an organic silane group shown by the formula $-\text{SiY}_n\text{R}_{3-n}$ (R is inert monofunctional organic group; Y is hydrolyzable group; n is 1-3) is polymerized with (C) 89-90wt.% ethylenic unsaturated monomer copolymerizable with the components A and B to give the objective copolymer.

(54) NEGATIVE TYPE DRY FILM PHOTORESIST COMPOSITION

(11) 3-119014 (A) (43) 21.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-257039 (22) 3.10.1989
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) YOSHITOMO NAKANO(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08F287/00, C08F2/48, G03F7/033

PURPOSE: To obtain the title composition providing printed circuit board having excellent flexibility, adhesivity, shelf stability and chemical resistance by blending a specific block copolymer, photopolymerizable unsaturated monomer and photopolymerization initiator in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) 95-5 pts.wt. block copolymer of AB type or ABA type consisting of a polymer chain segment which comprises a radical-polymerizable unsaturated monomer not containing carboxyl group and has 20-5,000 polymerization degree and a polymer chain segment which comprises a radical-polymerizable unsaturated monomer having $\geq 40\text{mol}\%$ carboxyl group-containing radical-polymerizable unsaturated monomer and has 20-5,000 polymerization degree is blended with (B) 5-95 pts.wt. polymerizable unsaturated monomer and (C) 0.01-20 pts.wt. one or more of photopolymerization initiator, photocrosslinking agent and photosensitizer to give the objective composition.

(54) POSITIVE TYPE DRY FILM PHOTORESIST COMPOSITION

(11) 3-119015 (A) (43) 21.5.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-257040 (22) 3.10.1989
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) YOSHITOMO NAKANO(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08F287/00, C08F2/48, G03F7/039, H05K3/06

PURPOSE: To obtain the title composition providing printed circuit board having excellent flexibility, adhesivity, chemical resistance, etc., by blending a specific block copolymer, alkali-soluble polyphenol and positive type sensitizing agent in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) 95-5 pts.wt. block copolymer of AB type or ABA type consisting of a polymer chain segment which comprises a radical-polymerizable unsaturated monomer not containing carboxyl group and has 20-5,000 polymerization degree and a polymer chain segment which comprises a radical-polymerizable unsaturated monomer having $\geq 40\text{mol}\%$ carboxyl group-containing radical-polymerizable unsaturated monomer and has 20-5,000 polymerization degree is blended with (B) 5-95 pts.wt. alkali-soluble polyphenol and (C) 1-100 pts.wt. positive type sensitizing agent to give the objective composition.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-119015

⑬ Int.Cl.³

C 08 F 287/00

2/48

G 03 F 7/039

H 05 K 3/06

識別記号

MQX

MDM

J

庁内整理番号

7142-4 J

8215-4 J

7124-2 H

6921-5 E

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物

⑯ 特 願 平1-257040

⑰ 出 願 平1(1989)10月3日

⑱ 発 明 者 中 野 義 知 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 発 明 者 檜 森 俊 一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑳ 発 明 者 加 田 真 澄 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉑ 発 明 者 伊 藤 慧 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型ドライフィルムフォトレジスト
組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(a)～(c)の各成分をそれぞれに
記載の割合で含有してなるポジ型ドライフィルム
フォトレジスト組成物。

(a) カルボキシル基(無水カルボキシル基を含
む)を有しないラジカル重合性不飽和単量体から
形成された重合度20～5000の高分子鎖セグメン
トと、カルボキシル基(無水カルボキシル基を含
む)を有するラジカル重合性不飽和単量体を少な
くとも40モル%含有するラジカル重合性不飽和
単量体から形成された重合度20～5000の高分子
鎖セグメントとを含有するAB型又はABA型プロ
ック共重合体を95～5重量部。

(b) アルカリ可溶性ポリフェノールを5～95
重量部。

(c) ポジ型感光剤を1～100重量部。

(2) (b) アルカリ可溶性ポリフェノールが、
アルキル置換フェノール類とアルデヒド類との縮
合反応で得られた数平均分子量1500以上のノボラ
ック型ポリフェノールである第1請求項記載のフ
ォトレジスト組成物。

(3) (b) アルカリ可溶性ポリフェノールが、
ビスフェノール類とアルデヒド類との縮合反応で
得られたポリフェノールである第1請求項記載の
フォトレジスト組成物。

(4) アルデヒド類が、ホルムアルデヒドである
第2請求項又は第3請求項記載のフォトレジスト
組成物。

(5) アルデヒド類が、ヒドロキシ芳香族アルデ
ヒドである第2請求項又は第3請求項記載のフォ
トレジスト組成物。

(6) ポジ型感光剤が、キノンジアジド化合物で
ある第1請求項～第5請求項の各項のいずれかに
記載のフォトレジスト組成物。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は、蝕刻によって印刷回路や画像を形成する際に用いられるラミネートタイプのポジ型ドライフィルムフォトリソレジスト組成物に関する。

(従来技術)

プリント基板製造時の導体回路パターンは、主としてフォトリソレジスト皮膜を用いて形成され、それにより複雑な回路も大量、正確、かつ安価に形成できるようになった。

そして、通常の回路基板は、従来、次のようにして製造されている。すなわち、銅箔を表面に張った基板に感光性のフォトリソレジストを塗布して皮膜を作り、その上に必要な回路パターンを描いた透明フィルムマスクを置き、紫外線で露光する。このとき潜像が形成される。次いでマスクを除き、有機溶剤、水又はアルカリ水溶液などで洗い、現像することによりパターンが形成される。このとき、露光部分が残る、未露光部分が除かれるものをネガ型、逆に露光部分が除かれ、未露光部分が残るものをポジ型と称する。次いで、レジストで

被覆されていない部分の銅をエッチング液で除去すると、残った銅が回路パターンになる。

近年、ポリエステル等の支持体フィルムに、フィルム状のフォトリソレジスト組成物(ドライフィルム)を挟んだものが供給されるようになり、使用時には、そのドライフィルムフォトリソレジストを銅張板上に貼り合わせるにより基板上にフォトリソレジスト皮膜を形成させる。この方法によるときは、有機溶剤に溶解したフォトリソレジスト溶液を塗布してフォトリソレジスト皮膜を形成させる湿式レジスト方式と較べて、工程が簡略化され、生産性を向上できる。

このようなドライフィルムフォトリソレジストとしては、従来、ネガ型のものが多用されてきた。たとえば、米国特許第3,469,982号明細書には、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを重合したポリマーを基材とし、これに重合性アクリル系モノマーを付加することにより、ネガ型ドライフィルムフォトリソレジストを製造する方法が記載されている。このネガ型のレジストは、解像度が

低く、最近の回路パターンの細密化の要求に対応できなくなった。

その改良としてのポジ型ドライフィルムフォトリソレジストとして、米国特許第4,193,797号明細書には、メチルメタクリレートとヒドロキシジエチルメタクリレートとのコポリマーに、2-ジアゾ-1-ナフトール-4-スルホニルクロリドを付加したポリマーを用いるか、又はメチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートとのコポリマーに、感光剤としてポジ型ビスジアゾニウム塩を加えたポジ型ドライフィルムフォトリソレジストが記載されている。

また、米国特許第4,571,374号明細書には、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ステレン、エチルアクリレート、アクリル酸のコポリマー及びイソシアネート化合物の混合物に、プロピレングリコール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン-ビス-(ナフトキノ- (1,2)-ジアジド- (2)-5-スルホネート)を加えたポジ型ドライフィルムフォトリソレジストが記載されている。

しかし、従来のネガ型フォトリソレジストは、アクリル基の光重合を利用するものであるため、酸素による硬化阻害が起こる。この硬化阻害を防ぐために、酸素不透過性フィルムや添加剤を用いて露光時の酸素の影響を除く工夫がされている。しかし、これらの手段を用いると解像度が悪くなり、最近の回路パターンの精密細密化の要求にこたえることができない。

一方、ポジ型フォトリソレジストは、上記の酸素による阻害が起きないので微細パターンを描くことができるが、通常のポジ型ドライフィルムは、柔軟性に乏しく、銅張板上に接着するときに衝撃によりクラックが入ったり、充分に密着せず、剝離を起こす等の欠点があった。これは、その樹脂

(多くの場合にアクリル系又はメタクリル系共重合体樹脂)が、アルカリ可溶性を付与せしめるために、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基を含むモノマーを共重合させられていて、その共重合によって樹脂の柔軟性が失われる、ためである。樹脂に柔軟性を与える

ぞれに記載の割合で含有してなる組成物である。

(a) カルボキシル基（無水カルボキシル基を含む）を有しないラジカル重合性不飽和単量体から形成された重合度 20～5000 の高分子鎖セグメントと、カルボキシル基（無水カルボキシル基を含む）を有するラジカル重合性不飽和単量体を少なくとも 40 モル% 含有するラジカル重合性不飽和単量体から形成された重合度 20～5000 の高分子鎖セグメントとを含有する A B 型又は ABA 型ブロック共重合体を 95～5 重量部。

(b) アルカリ可溶性ポリフェノールを 5 ~ 95 重量部。

(c) ポジ型感光剤を 1 ~ 100 重量部。

本明細書に記載した「ABA型ブロック共重合体とは、ABA型ブロック共重合体のみならず、ABAB型や ABABA…型のブロック共重合体をも含むものである。

また、本発明のＡＢ型又はＡＢＡ型ブロック共重合体は、いずれの高分子鎖セグメントがＡ（したがってまたＢ）であってもよい。

これらの各式で表わされる各ブロック共重合体は、いずれも本発明において使用できる共重合体である（式中の m , n , l , j , k , l はいずれも、20～5000の範囲内の重合度を表わす数である）。

$\leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow$
 $\leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow$
 $\leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow$
 $\leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow$
 $\leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \dots$
 $\leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \leftarrow M^1 \rightarrow \leftarrow M^2 \rightarrow \dots$

本発明のブロック共重合体を構成する一方の成分である —M'— セグメントは、カルボキシル基を有しないラジカル重合性不飽和単量体を重合させることにより形成されるが、その単量体としては、特開昭61-287915号公報及び特開昭64-26619号公報に記載されている単量体のうちの、カルボキシル基を含まないものは、いずれも使用できる。その単量体の具体例としては、アクリル酸エステル類（たとえばメチルアクリレート、ブ

チルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等)、その他のアクリル系若しくはメタクリル系化合物(たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等)、スチレン系化合物(たとえばスチレン、α-メチルスチレン等)、その他種々のビニル系化合物(たとえば酢酸ビニル、ビニルピロリドン等)、共役ジエン系化合物(たとえばブタジエン、イソプレン等)などがあげられる。

また、本発明のブロック共重合体を構成する他方の成分である前記の $\text{-(M}^2\text{)-}$ セグメントはカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性単量体を重合させることにより形成される。その単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸等

の不飽和一塩基酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等の不飽和二塩基酸があげられる。

マレイン酸等の前記の不飽和二塩基酸の場合には、ラジカル重合では 独重合させることができないが、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の交互重合性単量体を混合することによって共重合させることができる。このような交互重合性単量体を混合して不飽和二塩基酸を共重合させて本発明の $\text{-(M}^2\text{)-}$ セグメントを形成させるときには、その不飽和二塩基酸を少なくとも40モル%含有する単量体混合物を用いる必要がある。

本発明のブロック共重合体を製造する方法としては、特開昭64-26619号公報に開示されているような、ジチオカーバメート基を有する化合物を開始剤とする光重合法がある。

そのジチオカーバメート基を有する開始剤としては、A B型ブロック共重合体を与える一官能ジチオカーバメート化合物として、たとえばn-ブチル-N,N-ジメチルジチオカーバメート、ベン

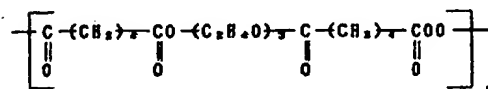
ジル-N-エチルジチオカーバメートなどがあげられる。

また、A B A型ブロック共重合体を与える二官能ジチオカーバメート開始剤としては、たとえばN,N,N',N'-テトラメチルチウラムテトラスルフィド、N,N,N',N'-テトラエチルチウラムテトラスルフィド、(p-キシレンビス(N,N-ジメチルジチオカーバメート))などがあげられ、さらに三官能ジチオカーバメート化合物としては、たとえば1,2,3-トリス(N,N-ジメチルジチオカーバミル)プロパンが、また四官能ジチオカーバメート化合物としては、たとえば

(1,2,4,5-テトラキス(N,N-ジエチルジチオカーバミルメチル)ベンゼン)などがあげられる。

また、本発明のブロック共重合体は、特開昭61-287915号公報に記載されているような、ポリメリックパーオキサイド又はポリメリックアゾ化合物を用いる方法によっても製造することができる。そのポリメリックパーオキサイドとしては、たとえば下記式で表わされる化合物があげられる(式

中のn=4,5)。



しかし、ジチオカーバメート化合物を開始剤とする前者の方法の方が、ホモポリマーの副生が少ないので好ましい。

本発明における(b)アルカリ可溶性ポリフェノールとしては、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒を用いて重合させて得られるノボラック型ポリフェノール、又はヒドロキシ芳香族置換不飽和単量体を重合させて得られるポリフェノール等のうちのアルカリ可溶性のものがあげられる。

そのノボラック型ポリフェノールを製造するのに用いる原料フェノール類としては、フェノール、炭素数1~9のアルキル置換基を有する一価フェノール(たとえばo-, m-若しくはp-クレゾール、ブチルフェノール、キシレンール、ノニルフェノール等)、ハロゲン置換一価フェノール(たとえばクロロフェノール、ブロモフェノール

等)、二価フェノール(たとえばレゾルシノール、カチコール、ハイドロキノン、2-メチルレゾルシノール、1,3-ジヒドロキシ-4-ブロモベンゼン等)、ビスフェノール類(たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)ブタン等)などがあげられる。ビスフェノール類は、これを用いて得られるポリフェノールを用いた本発明のフォトレジスト組成物が柔軟性に優れているので、特に好ましい。

また、そのノボラック型ポリフェノールを製造するのに用いる原料のアルデヒド類としては、たとえばホルムアルデヒド、アルキルアルデヒド(たとえばアセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等)、アリールアルデヒド(たとえばベンズアルデヒド等)、ヒドロキシ芳香族アルデヒド(たとえばサリチルアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリン、3-ブromo-4-ヒド

ロキシベンズアルデヒド等)があげられる。ヒドロキシ芳香族アルデヒドは、これを用いて用いられるポリフェノールを用いた本発明のフォトレジスト組成物が感度が高いので、特に好ましい。

また、本発明における(b)アルカリ可溶性ポリフェノールを製造するための原料のヒドロキシ芳香族置換不飽和単量体としては、たとえばビニルフェノール、イソプロピルフェノール等があげられる。これらの単量体の重合は、常法により行なわせることができる。

本発明における(c)ポジ型感光剤としては、露光によって、より酸性の強い状態のものに変化するポジ型感光剤が適する。そのような感光剤としては、通常、1,2-キノノンアジド化合物が用いられる。この化合物は、水酸基を有する低分子化合物若しくは高分子化合物に、ベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドや、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを反応させることによって容易に得られる。

この場合に用いる水酸基を有する低分子化合物

としては、たとえばヒドロキノン、レゾルシン、クロログルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、またその水酸基を有する高分子化合物としては、たとえばフェノール系樹脂、ポリヒドロキシステレン等があげられる。

本発明における(c)成分は、それを単独の化合物として本発明の組成物に配合できるほか、この(c)成分を(a)成分や(b)成分の水酸基に、前記のベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドや、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを反応させた状態のものにして配合することも可能である。この場合のナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド等の反応割合は、(a)成分及び(b)成分の合計量100重量部に対して0.5~70重量部であって、かつ(a)成分及び(b)成分の合計水酸基に対して当量以下にするのが望ましい。

本発明のフォトレジスト組成物における各成分の配合割合は、(a)成分95~5重量部、好ま

しくは90~10重量部に対して、(b)成分が5~95重量部、好ましくは10~90重量部であり、(c)成分が1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。

本発明のフォトレジスト組成物には、前記の(a)~(c)成分のほかに、さらに他の成分を配合することができる。たとえば、接着性の向上等の目的で少量の他の樹脂を配合することができるし、可塑剤、顔料、染料、安定剤、光吸収剤などを添加することもできる。

また、本発明のフォトレジスト組成物には、機械的強度や耐薬品性等を向上させる目的で、本発明の組成物の作用効果を失なわせない範囲内の少量(たとえば20重量部以下)の架橋剤、たとえばエポキシ樹脂やジイソシアネート化合物を添加することができる。また、本発明の組成物を架橋させる目的で、(a)成分を形成せしめるための前記の単量体M'としてグリシジルメタクリレートや、グリシジルアクリレートや10重量部以下の量で用い、前記の単量体M'のカルボキシル基

と架橋反応させてもよい。また、前記の単量体 M' としてジビニルベンゼンや、二価アルコールのジアクリル酸エステル若しくはジメタクリル酸エステルを10重量部以下用いて、架橋反応させることもできる。ただし、これらの手段を用いる架橋は、アルカリ現像液によって溶解若しくは膨潤させ、露光部分を容易に除去できる程度の架橋に止める必要があるのは、勿論である。

本発明のフォトレジスト組成物よりドライフィルムを形成させるには、その組成物を有機溶剤に溶解したものを支持体フィルムに塗布し、乾燥してフィルム状にする。その支持体フィルムとしては、たとえばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、各種のセルロース誘導体、各種のビニル系ポリマーなどのフィルムがあげられるが、特に透明なポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。支持体フィルム上に形成する組成物フィルムの厚さは、乾燥フィルムとして3~250 μ 、好ましくは5~80 μ である。このようにして支持体フィルム上に形成された本発明の組成物

フィルム（すなわちドライフィルム）の上に、支持体フィルムと同じような高分子物フィルムを保護フィルムとして貼り合わせることができる。その保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルムが好ましい。

本発明のフォトレジスト組成物よりこのようにして形成されたドライフィルムを金属箔張り基板の上に貼り合わせるには、まずその保護フィルムを剥がし、支持体フィルムを上にしてレジストフィルム面を金属箔上に重ね、ドライフィルムレジストが軟化するが変質しない程度の温度で金属面を加熱するか、又は熱ロールで加熱加圧して接着させる。その加熱温度としては、通常50~180℃、好ましくは80~160℃の温度が用いられる。

本発明のドライフィルムフォトレジスト組成物を貼り合わせた金属箔張り基板に、ポジ用のパターンを描いたマスクフィルムを重ねて露光し、支持体フィルムを剥がしてから、アルカリ性の現像液で現像して露光部分のレジストを除去する。ま

た、露光前に支持体フィルムを剥がし、レジストフィルムに直接にマスクフィルムを重ねて露光する方法は、解像度をさらに向上できるので、好ましい。

そのアルカリ性現像液としては、たとえば炭酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、リン酸ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリン等の有機アルカリ水溶液などがあげられる。

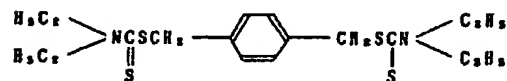
本発明のフォトレジスト組成物は、特定の構造を有するブロック共重合体をバインダー樹脂として用いたことにより、金属箔面への密着性に優れ、しかも室温よりやや高い温度でも粘着性を示さない。そのため、支持体フィルムを剥がしてレジストフィルムにマスクフィルムを直接に重ねて露光することが可能となり、パターンを忠実に露光できる。また、金属箔との密着性に優れ、膜強度が高く、かつ、耐エッチング性に優れているので、パターン精度を向上できる。

(実施例等)

以下に、共重合体合成例、ポリフェノール合成例、実施例及び比較例をあげて詳述するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

共重合体合成例1

構造式



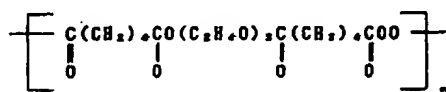
で表わされる p-キシリレンビス (N,N-ジエチルジチオカーバメート) 2.0 g にアクリル酸ブチル 36.8 g、ヒドロキシエチルアクリレート 16.8 g を加えて溶解させ、バイレックスガラス製の 1 l 容器に入れ、容器内の残存基体を十分に窒素ガス置換したのち密栓し、400 W の紫外線ランプ (東芝ライテック社製 400 L 水銀ランプ) から 15 cm 離れた位置において、約 10 時間紫外線照射した。生成ポリマー量は 52.8 g、そのゲルパーミューション・クロマトグラフィによる数平均分子量 (M_n) が 108,200、重量平均分子量 (M_w) が 201,000 であった。

次いで、この生成ポリマー270gにアクリル酸30g及びトルエン300gを加え、よく混合して溶解させたのち、前記と同一の条件で10時間紫外線照射して重合を行なわせた。その生成溶液を20mlのヘキサンを用いて再沈でん法により精製し、さらに減圧乾燥した。生成ポリマー量は288gであり、その分子量は、前記の M_n が120,000、 M_w が246,000であった。また、このポリマーはブロック化率が88.0%であり、酸価が78であった。

このブロック共重合体は、ABA型ブロック共重合体であり、ブロックAの重合度が80であり、ブロックBの重合度が870であった。

共重合体合成例2

アクリル酸ブチル368g、ヒドロキシエチルアクリレート168gを加えて溶解させ、次いで重合開始剤として構造式



で表わされるベンジル-N,N-ジエチルジチオカーバメート0.6gに、アクリル酸n-ブチル280g、グリシジルメタクリレート20gを加えて溶解させ、パイレックスガラス製の1ℓフラスコに入れ、容器内の残存基体を十分に窒素ガスで置換したのち密栓し、400Wの紫外線ランプ（合成例1で用いたのと同じもの）を用いて10cm離れた位置で約10時間紫外線照射した。生成樹脂の数平均分子量 $M_n = 6.8 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w = 12.2 \times 10^4$ であった。

この生成物に、さらに2-エチルヘキシルアクリレート100gを加え、同様にして窒素置換後、紫外線照射を行った。その生成樹脂の $M_n = 8.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 16.0 \times 10^4$ であった。

この生成物に、トルエン400gを加え、さらにアクリル酸60gを加え、同様に窒素置換し、同様に紫外線照射してから、20mlのヘキサンを

で表わされる平均重合度 $\bar{n} = 4.5$ 、理論活性酸素量=3.96、還元10時間半減期温度63.5℃のポリメリックパーオキサイド（開昭61-287915公報参照）30gを加え、よく攪拌したのち、トルエン1200gの入ったフラスコに入れ、60～80℃で5時間重合を行なわせた。

次いで、これにアクリル酸60gを加え、重合温度70～85℃で10時間重合を継続させた。この溶液に36mlのヘキサンを用いて再沈でん法で精製し、ポリマーを減圧乾燥した。生成ポリマー量は566gであり、その M_n が95,000、 M_w が294,000、ブロック化率が63%、酸価が79であった。

このブロック共重合体はAB型ブロック共重合体であり、ブロックAの重合度が690であり、ブロックBの重合度が130であった。

共重合体合成例3

構造式

用いて再沈でん法で精製し、乾燥して樹脂427gを得た。この樹脂の $M_n = 9.2 \times 10^4$ 、 $M_w = 19.9 \times 10^4$ であり、ブロック化率が87%、酸価が101であった。

この樹脂はAB型ブロック共重合体であり、そのAブロックの重合度が530であり、そのBブロックの重合度が140であり、 α ブロックの重合度が110であった。

共重合体合成例4

アクリル酸ブチル368g、ヒドロキシエチルアクリレート168g、アクリル酸60gをトルエン1200gに溶解させ、9gのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。この溶液に窒素ガスを通して酸素を十分に窒素ガス置換した後、80℃で10時間反応させた。

この溶液を36mlのヘキサンを用いて再沈でん法で精製し、減圧乾燥した。

生成ポリマー量が570g、その M_n が106,000、 M_w が329,000であった。この樹脂はランダム共重合体であり、その酸価が78であった。

ポリフェノール合成例A

メタクレゾール272.5 gとパラクレゾール272.5 gを連続冷却器、攪拌器、温度計、滴下ロートを備えた反応器に加えた。次いで、37%ホルムアルデヒド水溶液239 g、シュウ酸二水和物7.3 gを水60 mlに溶解したものを加えてから、100℃で5時間反応させたのち、系内の温度を徐々に昇温し、かつ窒素気流下で生成水を溜出させながら、200℃まで加熱した。さらに、5 mmHgまで減圧して揮発成分を除去し、生成物375 gを得た。その生成ポリフェノールの軟化点は115℃であった。

ポリフェノール合成例B

o-クレゾール108 g及びトリオキサン30 gをセバラブルフラスコに入れ、エチレングリコールモノエチルエーテル500 gを加えた。この混合物を100℃に加熱し、塩酸10 gを加え、110℃で5時間反応させた。反応終了後、炭酸ナトリウム38 gを含む3.6 lの水の中に、強く攪拌しながらこの反応液を入れ、析出してくる樹脂

に5 mmHgに減圧して、水及び未反応物を除去した。次いで、生成した溶融ノボラック樹脂を室温に冷却し、264 gの樹脂を回収した。この樹脂（ポリフェノール）の軟化点は110℃であった。

ポリフェノール合成例D

連続冷却器、攪拌器、温度計及び滴下ロートを備えた反応器内にm-クレゾール1296 g（12モル）、サリチルアルデヒド976 g（8モル）を入れ、内容物を攪拌しながら80℃に加熱した。滴下ロートから塩酸26 gをゆっくりと滴下し、激しく発熱しないようにコントロールしながら、100℃まで昇温し、100℃で3時間反応させた。

次いで、反応器の連続冷却器を冷却分離器に替えて、系内を150℃まで昇温させ、さらに5 mmHgの減圧下で190℃まで加熱して、塩酸、水、未反応クレゾールを溜去し、生成樹脂（ポリフェノール）1965 gを得た。この樹脂の顕微鏡法による軟化点は135℃であった。

実施例1及び2

（ポリフェノール）を濾過した。

この樹脂を水洗したのち減圧乾燥し、得られた樹脂をソックスレー抽出器に入れ、トリエンを用いて24時間抽出し、トルエンに可溶性成分（低分子量ノボラック樹脂）を除去し、残った樹脂を減圧乾燥し、樹脂65 gを得た。この樹脂は、数平均分子量（ M_n ）が6,300、重量平均分子量（ M_w ）が12,300、 α 値が1.95、顕微鏡法による軟化点が185℃であった。

ポリフェノール合成例C

内容積500 mlの三口セバラブルフラスコに、m-クレゾール108 g、p-クレゾール43.2 g、及びビスフェノールA136.8 g（m-クレゾール/p-クレゾール/ビスフェノールAモル比=50/20/30）を仕込んだのち、37重量%ホルマリン水溶液146 g、シュウ酸1 gを加えた。次いで、攪拌しながらセバラブルフラスコを油浴で加熱して、内温を100℃にコントロールしながら、1時間30分反応させた。反応終了後、油浴温度を180℃に上げるととも

合成例1又は2で得られたブロック共重合体65部（重量部、以下同様）、合成例Aで得られたポリフェノール35部及び2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン-ビス-（ナフトキノ-（1,2）-ジアジド-（2）-5-スルホネート）5部を、アセトンと酢酸エチルの同重量比混合溶剤160部に溶解させた。

得られた各溶液を、25 μ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ドクターブレードを用いてそれぞれ塗布し、100℃で5分間乾燥させて、厚さ25 μ の塗膜を形成させた。さらにその上に保護フィルムとして25 μ のポリエチレンフィルムをそれぞれのせて、ドライフィルムフォトレジストを製造した。

次いで、この各ドライフィルムフォトレジストのポリエチレンフィルムを剥離して、各銅張り積層板の銅箔面に重ねてから、110℃に加熱したロールを用いて、ポリエチレンテレフタレート支持フィルムの上から押えて、銅箔上にレジストを密着させた。次いで、支持フィルムを剥がした各

フォトレジスト面に、ポジ型パターンを描いたマスクフィルムを重ねて、500Wの高圧水銀灯の光を40cmの上方から3分間照射して露光した。露光後、5%の水性トリソジウムフォスフエート溶液で現像して、露光した部分を溶解して除いて、パターンを形成させた。次いで、その積層板を45°ボーマの塩化第二鉄エッチング液でエッチングし、回路パターンを得た。レジスト層は、市販のストリッピング液（メタノールとジクロロメタンの10対90重量比混合溶剤）を用いて溶解・除去した。

この各実施例で得られたポジ型ドライフィルムフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

実施例3

ブロック共重合体として、合成例3で得られた樹脂を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にしてドライフィルムレジスト組成物を製造し、そのドライフィルムを基板の銅箔に貼り付けたのち、140℃で15分間加熱したところ、グリシジル

基とカルボキシル基との反応により、ゆるやかな架橋を起した。そのために、強い接着強度が得られ、実施例1～2と同様にして露光、現像したところ、アルカリ性現像液によるアンダーカットが防止できた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

実施例4～6

ブロック共重合体として、合成例1で得られた樹脂をいずれも用い、ポリフェノールとして合成例B～Dで得られた各ポリフェノールをそれぞれ用い、そのほかは実施例1及び2と同様にして積層基板上に回路パターンを形成させた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

実施例7

合成例1で得られたブロック共重合体樹脂200gをジオキサン400gに溶解させた。これにナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホニルクロリド24gを加え、さらに炭酸ナトリウムの10%水溶液50gを加えて、樹脂中のヒドロキシエチル基をキノンジアジドスルホン酸エ

ステル化した。析出したNaClを濾過して除き、さらにヘキサン10gを用いて再沈でん法で精製した。

得られたナフトキノンジアジド含有ブロック共重合体樹脂75部に、合成例Aで得られたポリフェノール25部、アセトンと酢酸エチルの同重量比混合溶剤160部を加えて溶解させた。このフォトレジスト組成物を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にして回路パターンを形成させた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

比較例1

合成例4で得られたランダム共重合体樹脂65部、合成例Aで得られたポリフェノール35部を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にしてドライフィルムレジストを製造し、同様にして回路パターンを形成させた。そのレジストの特性は表1に示すとおりであった。

表1

比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
250	600	590	600	620	650	500	600	600	600
×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
80	35	15	25	20	35	35	35	35	35
(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)	(2.5)
(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)
(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)

表 1 の注 :

測定法及び評価基準は下記のとおりである。

① 粘着性 (* 1)

室内温度を 35℃ にして、レジストフィルム上にマスクフィルムを置き、露光操作後のマスクフィルムを調べ、下記の基準により評価した。

○ …… マスクフィルムに汚染なし

× …… マスクフィルムに汚染あり

② 密着性 (* 2)

3 cm 幅の銅張り積層板にレジストフィルムを貼り、引張り試験機により引き剥がし強度を測定した。

③ 耐エッチング液性 (* 3)

塩化第二鉄エッチング液 (45° ボーメ) に 70℃ で 1 時間浸漬後のレジストフィルムを調べ、下記の基準により評価した。

○ …… レジストフィルムにふくれ、割れ、剝離が全く認められない

× …… レジストフィルムにふくれ、割れ、剝離が認められる

④ 最小パターン幅 (4)

各実施例に記載の方法でレジストパターンを描いたときの、密着性よく、線の欠落のない良好なパターンが描けた最小の線幅で評価した。

表 1 の結果から明らかなように、各実施例のフォトレジストは、35℃ の高い室内温度においても粘着性を示さず、マスクフィルムを汚染せず、銅箔との密着強度も高く、耐エッチング液性に優れ、ファインパターン回路が得られた。

(c) 発明の効果

本発明のドライフィルムフォトレジスト組成物は、比較的高温下でも粘着性がなく、マスクフィルムを汚染しないし、支持体フィルムとの剥離性も良好である。しかも、柔軟性があり、銅張積層板の銅箔の凹凸によくなじんでしっかりとラミネートされ、浮きや空気の巻き込みを生じない。さらに、銅箔との密着性に優れ、耐エッチング液性にも優れているから、ファインパターンの回路を効率よく製作することができる。